◎ 公開特許公報(A) 平3-119105

@Int.Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

④公開 平成3年(1991)5月21日

D 01 D D 01 F 6/04

7438-4L 7199-4L Α

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全7頁)

49発明の名称

ポリエチレンフイラメントの製造方法

②特 願 平2-184379

20出 願 平 2 (1990) 7 月 13 日

優先権主張

@1989年7月13日 @西ドイツ(DE) ®P3923139.9

@発明者

アルベルト・ジェイ・ オランダ国ノルグ・エツテンラーン 3

ベニングス

仰発 明 者 の出 頭 人 メース・ロウケマ

オランダ国グロニンゲン・ラディースストラート 57

アクゾ・エヌ・ヴエー

オランダ国アルンヘム・ヴェルバーヴェーク 76

個代 理 人 弁理士 矢野 敏雄

外2名

〕 発明の名称 ポリエチレンフィラメントの製造方法

- 2 特許請求の範囲
 - 1、 超高分子ポリエチレンの静欲を高速紡糸す ることによりポリエチレンフィラメントを製 遊する方法において、分子彙M·Zi×10⁶ を有するポリエチレンと審剤とから約1~6 重量%の溶液を製造し、この溶液を、押出温 度T₆=180-250℃、押出速度V₄=5 ~) 5 0 m / 分で、ノズル出口面に向って機 断面が小さくなるノズルロを有する紡糸ノズ ルを通して紡糸シャフト中へ押し出し、その 際、この紡糸シャフトはノズル出口面の下方 で加熱装置を用いて100~250℃の温度 に保持され、フィラメントに加熱区域の下方 セガスを吹き付け、このフィラメントを速度 Vw≥500m/分で引取り、さらに延伸せ ずに疳剤を除去することを特徴とするポリエ チレンフィラメントの製造方法。
- 2. 分子量 M w≥ 3 . 5 × 1 0 6 を有するポリ エチレンを使用する請求項し記載の方法。
- 3. 分子量の不均一性:

$$U - \frac{\overline{M}_{\Psi}}{\overline{M}_{S}} \leq 5$$

を有するポリエチレンを使用する請求項1ま たは2記載の方法。

- 4. U≤3である請求項3記載の方法。
- 5. ノズル出口菌の下方で、加熱装置を用いて 150~190℃の温度を保持する請求項1 から4までのいずれか1項記載の方法。
- 6. 速度V*≥1000m/分で引取る額求項 1から5までのいずれかし項記載の方法。
- 7. 速度 V *= 1 5 0 0 4 0 0 0 m / 分で引 取る請求項6記載の方法。
- 8. 溶液が押出温度において、D=1.11で刻 定して、粘度1~100Pa・sを有するような 密剤を使用する請求項 1 から7までのいずれ

かり項記載の方法。

溶剤としてパラフィン油を使用する請求項
 8記載の方法。

3 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、超高分子ポリエチレンの溶液を高速的糸することにより、良好な強度および高いモジュラスに基づき、たとえば工業的糸としての使用、ブラスチックの補強その他のために全般的に適しているポリエチレンフィラメントを製造する方法に関する。

[従来の技術]

一連のポリマー、たとえば再生セルロース、ポリエステル、ポリアミド等から、フィラメントおよび工業的糸を軽強することは公知である。これら全ての方法において、高い強度、高いモジュラス、特に高い初期モジュラスおよび可能な限り低い破断点伸びを有するフィラメントを得ようとしており、さらに可能な限り高い生産速度でかつできる限り簡単な方法により作業

ない、それというのも約240°でまでの温度でポリエチレンの分解の恐れがあるためである。分子量が高くなるにつれて、ポリマー溶験物の興性は増大し、このことが押出速度を高める際に特に問題となる。

さらに、ポリエチレンの溶液をフィクメントに紡糸することによりこの難点を回避することが試みられた。しかし、この方法においても同様の問題が生じた。それというのも溶液においても、粘度および弾性は溶けたポリマーの分子量が高まるとともに著しく上昇するためである

オランダ国特許出願公開 7 3 / 0 4 9 9 0 号 明細審には、高い強度および高いモジュラスを 有するポリエチレンフィラメントの製造方法が 記載されており、その無粋に実施例から引用さ れるように、比較的低温度の溶液を用いて作業 している。満足できる提抜特性を得るために、 紡糸、巻取りおよび抽出の後に熱中で延伸させ る必要があり、これによりこの方法の生産性が しようとしている。

ポリエチレンからなるこの額の糸を製造するという試みもまた行なわれた。ポリエチレンはその化学的構造に基づき、重縮合によって得られるようなポリマーと比較して一連の利点を有する。たとえばポリエステルおよびポリアミドのエステル結合およびアミド結合において頻繁に観察される加水分解の危険が生じない。

森林の激波により繊維薬用の原料源がしたい に危機に陥いっていることを度外視しても、ポ リエチレンは、実際に任意の量で軽適可能な合 放材料として、繊維素において実情である簡給 の変動にたいしてあまり左右されない。

ポリエチレンフィラメントを溶融紡糸法により製造するのが最も簡単である。しかし、ポリエチレンの溶融紡糸には限界がある。それというのも、高い強度およびモジュラスが重要となる分子量が高くなるにつれて溶験物の粘度は、紡糸の際に困難が生じるほど著しく増大するためである。搭融温度は任意に高めることはでき

減少してしまう。

ペニングス(Pennings)および協力者は"Polymer Bulletin" 16、167-174(1986)において、多様な条件下で超离分子ポリエチレンをどのように紡糸するかということを記載している。ポリエチレンフィラメントが使用可能な機械的特性を示すために、このフィラメントはオランダ国特許出願公開79/04990号明細審に記載された方法と同様に延伸しなければならず、その際、このフィラメントは延伸の前に抽出する。

超高分子ポリエチレンを紡糸することによりポリエチレンフィタメントを製造する一連の方法はすでに公知であるが、特に高い生産性を保証し、かつ使用可能な機械的特性を得るために紡糸および巻取りの後に延伸する必要がないような改善方法が必要である。

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の課題は、高い生産性を可能にし、紡糸したフィラメントを延伸せずに作業

し、かつ、良好な機械的特性、特に高い強度および高いモジュラスを有し、工業的糸として、ブラスチック用補強材等として使用するのに適したポリエチレンフィラメントを簡単な方法で 供給する超高分子ポリエチレンの高速紡糸方法 を提供することであった。

[課題を解決するための手段]

前紀線照は、分子盤M×≥1×108を有するポリエチレン溶剤とから約1~6 重量%の溶液を製造し、この溶液を、押出温度で±=180~250℃、押出速度 V ± ~ 5~150 m / 分で、ノズル田を有ける紡糸ノズルを預面が小さくなるノズルロを有する紡糸ノズルを適めたの際、この紡糸シャフト中へ押し出面の下方で加熱破産を用いて100~2500の風度に保持され、フィラメントに加熱区域の下方でガスを吹き付け、このフィラメントを速度でガスを吹き付け、このフィラメントを速度である。200 m / 分で引取り、さらに延伸せずに溶剤を除去する、200 m / 分で引取り、

できる。 このような好ましい疑似双曲線的複断 面形は誘付関節に顕示した。

凝似双曲線的機断面形とは双曲線上の推移に近い推移と解されるが、程度に差こそあれ始点ならびに統点で著しく姿動していてもよい。

溶液の製造のため、溶液が押出温度で1~100Parsの粘度を示すような溶剤を使用するのが有利である。この場合、バラフィン油が特に有利である。この粘度は速度勾配D=1。1で

溶液の製造において、できるだけ級状のポリエチレンを使用するが、これは、わずかな量の分技ポリエチレンの存在も排除するものではない。使用するポリマーは低圧での重合により得られたポリエチレンが好ましい。これは、市販されており、多くの場合HDPE(high density polysthylene)として表わされる。

ボリマーとして、完全にまたは十分にホモボ リマーとして存在するポリエチレンを使用する のが特に有利である。しかし、所定の場合には 糸することによりポリエチレンフィラメントを 製造する方法により解決される。

分子量 M · ≥ 3 · 5 × 1 0 ° が有利である。

本発明の方法の特に有利な実施想様において 、ポリマーの分子盤の不均一性が

$$U = \frac{\overline{M}_{y}}{\overline{M}_{n}} \le 5$$
 , 特に ≤ 3

として扱わされる。

ノズル出口面の下方の温度が 1 5 0 ~ 1 9 0 でに調節されるのが有利である。 1 0 0 0 m / 分以上の引落速度で作業するのが有利である。 引 8 速度 1 5 0 0 ~ 4 0 0 0 m / 分が特に有利である。

本発明による方法を実施するために、ノズルロを備えた紡糸ノズルを使用し、そのノズルの横断面は押田方向に向って小さくなる。従って、横断面の推移はトランペット状または漏斗状または凝似双曲線的という表現で扱わすことが

コポリマー、たとえば約5重量%までがエチレンの他のモノマーたとえばプロピレンまたはブ チレンから構成されているコポリマーを用いて もよい。もちろん程度に差こそあれ「種以上の モノマーを含有するコポリマーを使用してもよ

本発明によるボリエチレンフィラメントの製造のために用いたボリエチレンは、一般に超高分子ポリエチレンといわれる種類のポリエチレンに属する。これについては、分子量M・1 0 0 万以上を有するボリエチレンと解され、この場合M・はたとえばGPC法により測定することができる重量平均分子量である。M・は浸透圧法により測定することができる数平均分子量である。

本発明の類曲内で、多少の幅がある通常の分子量分布を有する、たとえば2Gの不均一性を有するポリエチレンを使用することができるのであるが、できるだけ狭い分子量分布を有する、つまり不均一性に対するこの値ができるだけ

低いポリエチレンを使用するのが有利である。 この不均一性は重量平均分子量と数平均分子量 との比により定義され、有利に≤5、特に≤3 である。

使用するボリマーの不均一性は、製造様式により制御することができる。もちろん巻しく広い分子量分布を有するボリエチレンから分留により狭い分子量分布を有するボリマーを得ることも可能である。

終剤として、180~250℃、場合により 180~230℃の押出盈度でなお十分に粘生 である、つまりD~1. **で測定して有利に3~10Pa·s以上の粘度を有するような化合物を 使用する。

このポリエチレンー溶剤系は、溶液が押出温 度より下の湿度に冷却されるとゲルを形成する ように選択すべきである。

ゲル形成温度が 1 3 0 ℃以下にあるのが有利 である。これは 7 0 ℃より下にあってもよい。 前記の紡糸密接は蝉性である。容剤中でのポ

行なわないために、この引落速度は一般に徴取 速度に相当する。

達成可能な引落速度は選択した機度に依存する。一般に、優大引落速度はポリエチレンの機度が上昇するにつれて低下することがいえる。 しかし、低機度領域では紡糸の際に困難が生じる可能性がある。これは押出速度を低下させることにより回避することができる。押出速度、引落速変および溶液の濃度の適当な組合せは、簡単な試験により測定することができる。

一般的に、達成可能な最大押出速度は、ポリマーの濃度が上昇するとともに低下する。

紡糸ノズルの下方にある紡糸シャフトを必要な温度にするための装置として、たとえば簡単な環状の加熱装置を用いることができる。加熱区域の長さは使用する紡糸装置のサイズに応じて数センチメートルの間に、たとえば4cm~2

加熱区域の下方で、歴史を低下させるため、フィラメントにガスを吹き付ける。このフィラ

リエチレンの襁解は、押出温度と一致する原度 で行うのが有利である。 不活性雰囲気下、たと えば窓繋下で磨解を行うのが有利である。

この溶液に安定化剤を盛加してもよい。

溶剤として特に有利なのはパラフィン油である。さらに炭化水素、たとえばシクロオクタン、パラキシロール、デカリンまたは石油エーテルを使用することができる。

本発明の範囲内で、約1~6重量%、特に1~3重量%の機度を有する溶液を使用することができる。

しかし最も有利なのは約1~2重盤%の濃度である。

押出速度とはノズル出口の単位面積あたり単位時間に通過する紡糸溶液量と解される。 これは $m^3 / m^2 \times 分または <math>m / 0$ で扱わされる

引落速度とは、フィラメントが筋糸シャフトの下端に引き取られる鉄速度(m/分)を表わす。フィラメントは引取りの後にさらに延伸を

本発明において特に重要であるのは紡糸口の機断面の推移である。紡糸口は、紡糸材料が紡糸口に入る側でより広い口を有し、出口側に向ったノズル口の機断面はより狭いことが無条件に必要である。疑似放物線的な推移を有するノズルロが特に選している。疑似放物線的とは、放物線的推移に類似しているが、正確な放物線

的推移が著しく適曲する領域およびより線状の 領域で変動していてもよい。この種の形状は護 付図面に図示した。

しかし、初股は漏斗状またはトランペット状または円錐状の開口部を有し、次に設階的にかまたは移行しながら円錐状の推移に変遷するノズルロを省するノズルを使用してもよく、その際、円錐は、入口部の円錐もしくは放物線よりもより鋭角な器口角を有する。ノズルロの最後の部分が同じ断順を有していてもよい。

本発明の方法を用いて超高分子のポリエチレンを機械的に良好な特性、つまり、高いモジュラスおよび高い耐破壊性を有するフィラメントに加工することができることが特に意想外であった。本発明の方法は先行技術の方法に比べていめゆる一工程方法である。つまり、今までに必要であった後延伸をせずに作業する点であり、高い生産速度を可能にする。

さらに、本発明の方法は、今まで公知の方法

用の際のステーブルファイバーとして特に適当 である。

本発明による方法において、ノダル内部でおおよび結系シャフト内で生じる経過が個々に到路でないにもかかわらず、本発明の方法によりラティを引力を対象の方法において有利な分子の分子的構造であるとして、経過の分子とは一般では、対象の分子とは一般では、対象の分子とは一般では、対象の分子とは一般では、対象をであるになるになって、対象のな程度で存在するになぎないと考えられる。

「灾旅级】

本発明を次に実施例につき詳説する。 比較例1

超高分子ポリエチレンの1.5 重量%の溶液を次のように製造した。デリカン中で135℃で満定した極限粘度数33,38 d e l/ v 、 M ×

で高分子ボリエチレンの紡糸の際に弾性溶験物または溶液の形で生じる紡糸途切れが生じる恐れがなく高分子ボリエチレンの紡糸を実施できることが特に意想外であった。従って、公知方法において頻繁に前例に記載されているような、今までほとんど紡糸ノズル内部での溶験破断の数は著しく減少するかもしくは完全に回避される。

本発明による方法は4000m/分の程度までおよびそれ以上の引落速度で実施可能である

得られたフィラメントは、後延伸をもはや必要とせず、かつ場合によりさらに後延伸不可能 であるような良好な機械特性を有する。

この特性に基づき、ステーブルファイバーに 切断できるフィラメントは特に工業的糸として 使用するのに適している。これは保護衣、たと えば彷弾チョッキ等、ローブ、落下傘等に極め て度好に加工することができる。

このフィラメントは特にブラスチックの強化

= 5.5 × 1 0 8 kg / kmol # & U M . = 2.5 × 108 kg / kmolを有するポリマー48.7g を バラフィン油3200gと数化防止剂2,6-ジーヒープチルー 4 ーメチルークレゾール 16. 2 g とに添加し、5 lの釜中で12 0 ℃の温度 で撹拌した。この混合物を撹拌により均質にし 、その際150℃に盗めた。撹拌機を、ポリエ チレンが完全に容解し、いわゆるヴァイセンベ ルク効果(Weissenberg - Effakt)が生じると すぐに止めた。その後、鹽度を48時間150 ℃に保った。この密度を零温に看却し、約13 ○℃でゲルを形成した。このゲルをトランペッ ト形の断置形を有する、第1図に示したような 紡糸口を催えた紡糸装置に供給した。ノズルロ の出口は、直径 O.5 mmを有していた。この容 液を220℃で1m/分の速度で押し出し、フ ィラメントを空気中で急冷し、同じ速度で巻き 敗った。バラフィン油の抽出後、こうして得ら れた繊維を148℃の温度で200の割合まで 延伸し、その際、7,0 CPaの強度を有する機構 が生じた。

比较例2

例」に記載した溶液を同様に加工し、100 m/分の押出速度で500m/分の巻取速度で 作乗した。こうして得られた線維はもはや熟延 仲できなかった。n-ヘキサンでパラフィン油 を抽出した後の製度は0.3 GPaであった。

倒1と一致する容被を 1 0 0 m / 分の押出速 鹿で紡糸するが、その際 シリンダ状の炉を用い て紡糸ノズルの出口面の下方の 2 0 .5 cmの区 間を 1 6 0 ℃に保った。このフィラメントを 4 0 0 0 m / 分の速度で引取った。このフィラノ ントはもはや熱延伸できなかったが、パラフィ ン油を抽出した後に次の特性を示した。

> 強度 2.3 GPa ヤングモジュラス 3.6 GPa 破断点伸び 8.96

691 A

紡糸溶液を例3に記載したように加工するが

例1に記載したと同様の方法でポリエチレンからなる3%の紡糸溶液を製造し、前記ポリエチレンはMv=4×10⁶ およびMn=2×10⁵ を有していた。1900の押出盛度で300m/分の引落速度で作業した。抽出した機能の強度は0.8 GPaであった。

91 8

例?に相応する紡糸溶液を用いて、2 2 0 ℃ の押出源度で、4 0 0 0 m / 分の務取速度で作 業した。抽出したフィラメントの強度は 0 . 8 CPaであった。

Ø1 9

総7に相応するが5 重量%の濃度を有する結 糸溶液を220℃の温度で押出し、引落温度は 3500m/分であった。抽出した線維の強度 は0.6 CPsであった。

9N 1 0

例 ! と詞様に紡糸溶液を製造したが、溶剤と してデカリンを使用した。この紡糸材料を ! 8 0 ℃の押出温度で ! 0 0 m / 分の紡糸速度で押 、その際 1 9 0 °C の押出温度で 2 0 0 0 m / 分の整取速度で作業した。独出した観難の強度は 1 . 7 CPaであった。

Ø1 5

例3と同様に勧糸溶液を加工するが10m/ 分の押出速度で2000m/分の巻き取り速度で作業した。抽出した繊維の強度は1.9 GPeであった。

*6*4 6

助糸密液を倒るに相応して加工するが、5 m
/分の押出速度で出口箇所での復径1 maを有する紡糸口を育する紡糸ノズルを使用した。0.5 m の長さの紡糸シャフトを使用した例1~4とは異なり4 m の長さの紡糸シャフトを巻取る前に押出されたフィラメントを十分に冷却するために必要であった。巻取速度は2000 m/分であった。このフィラメントは抽出後1.4 GPaの強度を有していた。

BI 7

出し! 0 0 0 m / 分で巻取った。抽出した繊維の強度は 0 . 9 CPaであった。

育記した実施例は、本発明による紡糸ノズルの下方の加熱装置を使用せずに作業した場合、 熱中で後延伸することによっても破断性の強度 が連成されたにすぎないことを示している。この場合、極めて低い押出速度で作業しなければ ならない。高い押出速度で作業すると、後延伸 は不可能であり、強度はこのフィラメントがた いていの使用目的に対して使用不能であるほど 低かった。

本発明による例3~10は後編伸を必要とせずに1工程方法で作業することができ、例2の方法と比べて2倍または数倍の強度を有する強度が得られることが示された。

4 図節の簡単な説明

第1図は、本発明に用いる紡糸ノズルの断面図である。

代理人 弗理士 矢 野 敏 堆 中央

特開平3-119105 (プ)

手 続 補 正 醬 (カ式)

平成 2 年 10月 11 日

特許 厅長官 殿

1. 事件の表示

平成 2 年 特許額 第 184379 号

2. 発明の名称

ポリエチレンフイラメントの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人 名称 アクゾ・エヌ・ヴエー

4. 代 壤 人

在所〒100 東京都千代田区丸の内37目3番1号 ・ 新東京ビルギング553号 電話(216)5031~5番 近日 氏名 (6181) 弁理士 矢 野 敬 雄 (6181)

5. 補圧命令の日付

平成 2 年 9 月25 日(発送日)

6. 補正の対象

図 面

7. 摊正の内容

別紙の通り 追し図面の浄書(内容に変更なし)



図面の浄霞(内容に変更なし)

第1四

® 公開特許公報(A) 平3-119105

⑤Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

3公開 平成3年(1991)5月21日

D 01 D 5/04 D 01 F 6/04 7438-4L A 7199-4L

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全7頁)

60発明の名称 ポリエチL

ポリエチレンフイラメントの製造方法

②特 願 平2-184379

❷出 願 平2(1990)7月13日

優先権主張 201989年7月13日30000ドイツ(DE) 30P3923139,9

アルベルト・ジェイ・ オランダ国ノルグ・エツテンラーン 3

ベニングス

@発明者 メ・

@発明者

⑪出 願 人

メース・ロウケマニ

オランダ国グロニンゲン・ラディースストラート 57

アクゾ・エヌ・ヴエー

オランダ国アルンヘム・ヴェルパーヴエーク 76

個代 理 人 弁理士 矢野 敏雄 外2名

明 細 審

- ! 発明の名称 ポリエチレンフィラメントの製造方法
- 2 特許請求の範囲
 - 1. 超高分子ポリエチレンの密液を高速筋糸す ることによりポリエチレンフィラメントを製 遊する方法において、分子最Mw≥1×10⁶ を有するポリエチレンと整剤とから約1~6 重量%の溶液を製造し、この溶液を、押出温 度T = 1 8 0 ~ 2 5 0 ° 0、押出速度V = 5 ~150m/分で、ノズル出口面に向って機 断菌が小さくなるノズルロを有する紡糸ノズ ルを通して紡糸シャフト中へ押し出し、その 際、この紡糸シャフトはノズル出口面の下方 で加熱鏡籠を用いて100~250℃の温度 に保持され、フィラメントに加熱区域の下方 でガスを吹き付け、このフィラメントを選択 Vャ≥500m/分で引取り、さらに延伸せ ずに密剤を除去することを特徴とするポリエ チレンフィラメントの製造方法。
- 分子量Mw≥3.5×106を有するポリ エチレンを使用する請求項1記載の方法。
- 3. 分子量の不均一性;

$$U = \frac{\overline{M}_{v}}{\overline{M}_{v}} \leq 5$$

を有するポリエチレンを使用する請求項 l または 2 記載の方法。

- 4. U≤3である請求項3記載の方法。
- 5. ノズル出口間の下方で、加熱装置を用いて 150~190℃の温度を保持する請求項1 から4までのいずれか1項記載の方法。
- 選度 V *≥ 1 0 0 0 m / 分で引取る請求項目から5 までのいずれか1項記載の方法。
- 7. 建度V w = 1 5 0 0 4 0 0 0 m / 分で引 取る請求項 6 記較 の 方法。
- 8. 榕波が押出温度において、D=1...で測定して、粘度1~100Pa·sを有するような 密剤を使用する請求項」から7までのいずれ

か!項記載の方法。

9. 溶剤としてパラフィン油を使用する請求項 8. 記載の方法。

3 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、超高分子ポリエチレンの解液を高速射糸することにより、良好な強度および高いモジュラスに基づき、たとえば工業的糸としての使用、ブラスチックの補強その他のために全般的に適しているポリエチレンフィラメントを製造する方法に関する。

[従来の技術]

一連のボリマー、たとえば再生セルロース、ボリエステル、ボリアミド等から、フィラメントおよび工業的糸を製造することは公知である。これら全ての方法に初期モジュラス、特に高いいるを有するフィラス、特に高値を有するフィラストとしており、さらに可能な使り高い生態速度でかつできる限り簡単な方法により作業

ない、それというのも約240でまでの塩度でポリエチレンの分解の恐れがあるためである。 分子量が高くなるにつれて、ポリマー密敵物の 弾性は増大し、このことが押出速度を高める際 に特に開盤となる。

さらに、ポリエチレンの存在をフィクメント に紡糸することによりこの難点を回避すること が試みられた。しかし、この方法においても同 様の問題が生じた。それというのも容液におい ても、粘度および弾性は溶けたポリマーの分子 量が高まるとともに着しく上昇するためである

オラング国特許出額公開 7 9 / 0 4 9 9 0 9 明細審には、高い強変および高いモジュラスを有するポリエチレンフィラメントの製造方法が記載されており、その監特に実施所から引用されるように、比較的低濃度の溶液を用いて作業している。 適足できる機械特性を得るために、防糸、巻取りおよび抽出の後に熱中で延伸する必要があり、これによりこの方法の生産性が

しょうとしている。

ポリエチレンからなるこの種の糸を製造するという試みもまた行なわれた。ポリエチレンはその化学的構造に基づき、重縮合によって得られるようなポリマーと比較して一連の利点を有する。たとえばポリエステルおよびポリアミドのエステル結合およびアミド結合において頻繁に観察される加水分解の危険が生じない。

森林の意味により繊維費用の原料関がしだい に危機に陥いっていることを度外視しても、ポリエチレンは、実際に任意の量で製造可能な合 成材料として、機機業において実情である智給 の変動にたいしてもまり左右されない。

ポリエチレンフィラメントを解酌材糸法により製造するのが最も簡単である。しかし、ポリエチレンの移駐紡糸には限界がある。それというのも、高い強度およびモジュラスが重要となる分子量が高くなるにつれて溶験物の粘度は、紡糸の際に困難が生じるほど著しく増大するためである。溶融區既は任業に高めることはでき

減少してしまう。

ペニングス(Pennines)および協力者は"Polymer Bulletin"」6、167-174(1986)において、多様な条件下で超离分子ポリエチレンをどのように紡糸するかということを記載している。ポリエチレンフィラメントが使用可能な機械的特性を示すために、このフィラメントはオランダ国特許出願公開79/04990号明細書に記載された方法と関係に延伸しなければならず、その際、このフィラメントは延伸の毎に抽出する。

超高分子ポリエチレンを訪れすることによりポリエチレンフィラメントを製造する一連の方法はすでに公知であるが、特に高い生産性を保証し、かつ使用可能な機械的特性を得るために訪れおよび参取りの後に延伸する必要がないような改善方法が必要である。

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の要題は、高い生産性を可能 にし、紡糸したフィラメントを延伸せずに作業 し、かつ、 良好な機械的特性、特に高い強度および高いモジュラスを有し、 工業的系として、ブラスチック用補強材等として使用するのに適したポリエチレンフィラメントを簡単な方法で 供給する超高分子ポリエチレンの高速動糸方法 を提供することであった。

[課題を解決するための手段]

できる。 このような好ましい疑似双曲線的機断 面形は新付函前に図示した。

疑似双曲線的機断面形とは双曲線上の推移に近い推移と解されるが、鑑度に差こそあれ始点ならびに終点で著しく変動していてもよい。

溶液の製造のため、溶液が押出温度で↓~↓
0 0 Pa・sの粘度を示すような溶剤を使用するのが有利である。この場合、バラフィン油が特に存利である。この粘度は速度勾配D~↓・*↓で 測定した。

静被の製造において、できるだけ線状のポリエチレンを使用するが、これは、わずかな量の分技ポリエチレンの存在も排除するものではない。使用するポリマーは低圧での重合により得られたポリエチレンが好ましい。これは、市阪されており、多くの場合HDPE(high density polyethylene)として扱わされる。

ポリマーとして、完全にまたは十分にホモポ リマーとして存在するポリエチレンを使用する のが特に有利である。しかし、所定の場合には 来することによりポリエチレンフィラメントを 製造する方法により解決される。

分子量M・≥ 3.5 × 106 が有利である。 本発明の方法の特に有利な実施機模において 、ポリマーの分子量の不均一性が

$$U = \frac{\overline{M}_{\psi}}{\overline{M}_{\pi}} \le 5 , \text{ %it } \le 3$$

として衷わされる。

ノズル出口面の下方の温度が 1 5 0 ~ 1 9 0 でに調節されるのが有利である。 1 0 0 0 m / 分以上の引落速度で作業するのが有利である。 引 落速度 1 5 0 0 ~ 4 0 0 0 m / 分が特に有利である。

本発明による方法を実施するために、ノズルロを確えた紡糸ノズルを使用し、そのノズルの 被断面は押出方向に向って小さくなる。 従って 、横断面の推移はトランペット状または漏斗状 または軽低双曲線的という表現で扱わすことが

コポリマー、たとえば約5重量%までがエチレンの他のモノマーたとえばプロピレンまたはブ チレンから構成されているコポリマーを用いて もよい。もちろん程度に発こそあれ1種以上の モノマーを含有するコポリマーを使用してもよ

本発明によるポリエチレンフィタメントの製造のために用いたポリエチレンは、一般に超离分子ポリエチレンといわれる種類のポリエチレンに属する。これについては、分子量Mwl 00万以上を有するポリエチレンと解され、この場合MwはたとえばGPC法により測定することができる数平均分子量である。Midである。

本発明の範囲内で、多少の幅がある通常の分子量分布を育する、たとえば20の不均一性を 有するポリエチレンを使用することができるの であるが、できるだけ狭い分子量分布を育する 、つまり不均一性に対するこの値ができるだけ 低いポリエチレンを使用するのが有利である。 この不均一性は重量平均分子量と数平均分子量 との比により定義され、有利に≤5、特に≤3 である。

使用するポリマーの不均一性は、製造様式により制御することができる。もちろん難しく広い分子量分布を有するポリエチレンから分留により狭い分子量分布を有するポリマーを得ることも可能である。

解剤として、180~250°0、場合により 180~230°0の押出温度でなお十分に粘性 である、つまり D~1、「で顔定しで有利に3~10 Pa·s以上の粘度を有するような化合物を 使用する。

このポリエチレンー膀剤系は、溶液が押出額 皮より下の温度に冷却されるとゲルを形成する ように選択すべきである。

ゲル形成温度が 1 3 0 ℃以下にあるのが有利 である。これは 7 0 ℃より下にあってもよい。 前記の紡糸容液は弾性である。容剤中でのポ

行なわないために、この引落速度は一般に巻取速度に相当する。

達成可能な引落速度は選択した速度に依存する。一般に、最大引客速度はポリエチレンの複度が上昇するにつれて低下することがいえる。 しかし、低級道銀域では紡糸の際に困難が生じる可能性がある。これは押出速度を低下させることにより回避することができる。押出速度、引落速度および溶液の濃度の適当な組合せは、簡単な試験により態定することができる。

一般的に、達成可能な最大押出速度は、ポリ マーの後度が上昇するとともに低下する。

お糸ノズルの下方にある紡糸シャフトを必要な温度にするための数量として、たとえば簡単な環状の加熱装置を用いることができる。加熱区域の長さは使用する紡糸装置のサイズに応じて数センチメートルの間に、たとえば4cm~2

加熱区域の下方で、型度を低下させるため、フィラメントにガスを吹き付ける。このフィラ

リエチレンの容解は、押出匯度と一致する温度 で行うのが有利である。 不活性雰囲気下、たと えば窒薬下で容解を行うのが有利である。

この溶液に安定化剤を抵加してもよい。

溶剤として特に有利なのはパラフィン油である。さらに炭化水素、たとえばシクロオクタン、パラキシロール、デカリンまたは石油エーテルを使用することができる。

本発明の範囲内で、約1~6重量%、特に1 ~3重量%の濃度を有する溶液を使用すること ができる。

しかし最も有利なのは約1~2直最%の濃度である。

押出速度とはノズル出口の単位面積あたり単位時間に通過する紡糸密液量と解される。 これは $m^3 / m^2 imes 分または <math>m /$ 分で表わされる

引落速度とは、フィラメントが紡糸シャフト の下端に引き取られる線速度(m/分)を設わ す。フィラメントは引取りの後にさらに延伸を

本発明において特に重要であるのは紡糸口の機断面の推移である。紡糸口は、紡糸材料が紡糸口に入る側でより広い口を有し、出口側に向ったノズル口の機断面はより狭いことが無条件に必要である。疑似放物線的な推移を有するノズルロが特に適している。疑似放物線的とは、破物線的維移に類似しているが、正確な放物線

的推移が著しく適曲する領域およびより線状の 領域で変動していてもよい。この種の形状は抵 付図面に図示した。

しかし、初春は洞斗状またはトランペット状または円錐状の関口部を有し、次に段階的にかまたは移行しながら円錐状の推移に変類するノズルロを有するノズルを使用してもよく、その際、円錐は、入口部の円錐もしくは放物線よりもより鋭角な開口角を有する。ノズルロの最後の部分が同じ断面を有していてもよい。

本発明の方法を用いて超离分子のポリエチレンを機械的に良好な特性、つまり、高いモジュラスおよび高い耐破機性を有するフィラメントに加工することができることが特に意想外であった。本発明の方法は先行技術の方法に比べて、いわゆる一工程方法である。つまり、今までに受れている。従って、この方法は経済的であり、高い生産速度を可能にする。

さらに、本発明の方法は、今まで公知の方法

用の際のステープルファイバーとして特に適当である。

本発明による方法において、ノダル内部で助路をおけるを基づかのでは、本発明の方法にはりからまり特により、本発明の方法ないの方法ないの方法を表別では、大学の分子の方法を表別では、大学の方法を表別では、大学の方法を表別では、大学の方法を表別では、大学の方法を表別では、大学の方法を表別では、大学の方法を表別では、大学の方法を表別では、大学の方法を表別である。

「策族別1

本発明を次に実施例につき詳説する。比較例1

超高分子ポリエチレンの 1.5 重量%の溶液を次のように製造した。デリカン中で 1.3.5℃で測定した複異粘度数 3.3.3.8 d 2/s 、 M····

で高分子ポリエチレンの紡糸の際に弾性溶験物または溶液の形で生じる紡糸途切れが生じる恐れがなく高分子ポリエチレンの紡糸を実施できることが特に意想外であった。従って、公知方法において頻繁に前例に記載されているような、今までほとんど紡糸ノズル内部での溶験破断の数は苦しく減少するかもしくは完全に回避される。

本発明による方法は4000m/分の程度までおよびそれ以上の引海速度で実施可能である

得られたフィラメントは、後延伸をもはや必要とせず、かつ場合によりさらに後延伸不可能 であるような良好な機械特性を育する。

この特性に基づき、ステーブルファイバーに 切断できるフィラメントは特に工業的糸として 使用するのに適している。これは保護衣、たと えば紡弾チョッキ等、ローブ、落下傘等に極め て良好に加工することができる。

このフィラメントは特にブラスチックの強化

5 . 5 × 1 0 6 kg / kmol # # U M . # 2 . 5 × 106 kg /kmalを有するポリマー48.7g を パラフィン物32000と酸化防止剂2、6-ジーヒープチルー4ーメチルークレソール16. 2g とに抵加し、54の釜中で1200の温度 で撹拌した。この器合物を撹拌により均質にし 、その際150℃に選めた。撹拌機を、ポリエ チレンが完全に符解し、いわゆるヴァイセンベ ルク効果(Weissenberg-Elfekt)が生じると すぐに止めた。その後、湿度を48時間150 ℃に保った。この密被を整温に冷却し、約13 0℃でゲルを形成した。このゲルをトランペッ ト形の断衝形を有する、第1図に示したような 紡糸口を備えた紡糸装置に供給した。ノズルロ の出口は、 変径 O.5 mmを有していた。 この 密 版を220℃で↓ m / 分の速度で押し出し、フ ィラメントを空気中で急冷し、同じ速度で巻き 取った。パラフィン油の抽出後、こうして得ら れた繊維を148℃の温度で200の割合まで 延伸し、その際、7.0 CPaの強度を育する繊維

が生じた。

近較例2

例1に記載した溶液を関様に加工し、100m/分の押出速度で500m/分の巻取速度で作業した。こうして得られた繊維はもはや熱延伸できなかった。n-ヘキサンでパラフィン油を抽出した後の強度は0,3GPaであった。

941 3

例1と一致する智液を100m/分の押出速度で紡糸するが、その際シリング状の炉を用いて紡糸ノズルの出口面の下方の20.5cmの区間を160℃に保った。このフィラメントを4000m/分の速度で引取った。このフィラメントはもはや熟無伸できなかったが、パラフィン油を抽出した後に次の特性を示した。

強度

2 . 3 GPa

ヤングモジュラス

3 6 GPa

破断点协び

8 %

例 4

粉糸岩液を例3に記載したように加工するが

例 1 に記載したと同様の方法でポリエチレンからなる 3 %の紡糸溶液を製造し、前記ポリエチレンは M v = 4 × 1 0 6 および M n = 2 × 1 0 5 を有していた。 1 9 0 ℃の押出温度で 3 0 0 m / 分の引落速度で作業した。抽出した繊維の強度は 0 . 8 GPaであった。

例 8

例 7 に 根 応 す る 紡 糸 容 被 を 用 い て 、 2 2 0 ℃ の 押 出 温 度 で 、 4 0 0 0 m / 分 の 巻 取 速 度 で 作 業 し た 。 抽 出 し た フ ィ ラ メント の 独 彦 は 0 . 8 GPaで あ っ た 。

91 9

例7に相応するが5 重量%の適度を有する紡糸幹機を220℃の選度で押出し、引著温度は3500m/分であった。抽出した繊維の強度は0.6 CPsであった。

69 1 0

例1と同様に紡糸溶液を製造したが、溶剤と してデカリンを使用した。この紡糸材料を18 3℃の押出温度で100m/分の紡糸速度で押 、その第196℃の押出匯度で2000m/分の巻取速度で作業した。抽出した繊維の強度は 1.7 GPaであった。

64 5

例3と同様に紡糸溶液を加工するが10m/分の押出速度で200m/分の港き取り速度で推進した、推出した繊維の強度は1.9 CPaであった。

Ø 6

紡糸溶液を倒るに相応して加工するが、5m
/分の押出速度で出口簡所での選径1mmを有する
が糸口を有する
が糸ノズルを使用した。0.
5mの長さの紡糸シャフトを使用した例1~4
とは異なり4mの長さの紡糸シャフトを巻取る
作業した。この長さはフィラメントを巻取る
に押出されたフィラメントを十分に冷却するために必要であった。巻取速度は2000m/分であった。このフィラメントは抽出後1-4 CPa

94 7

出し1000m/分で兼取った。抽出した繊維の強度は0.9 GPaであった。

前記した実施例は、本発明による紡糸ノズルの下方の加熱装置を使用せずに作業した場合、 熱中で後延伸することによっても破断性の強強度 が選成されたにすぎないことを示している。この場合、種めて低い押出速度で作業しなければ ならない。高い押出速度で作業すると、後延伸 は不可能であり、接度はこのフィラメントがた いていの使用目的に対して使用不能であるほど 低かった。

本発明による例3~10は後編伸を必要とせずに1工程方法で作業することができ、例2の方法と比べて2倍または数倍の強度を有する強度が得られることが示された。

4 図面の簡単な説明

第1図は、本発明に用いる紡糸ノズルの断面 図である。

代理人 弁理士 矢 野 敏



特開平3-119105 (プ)

手統補正費(カ式)

平成 2 年 10月 11日

特 許 庁 長 官 敦

」。 事件の表示

平成 2 年 特許額 第 184379 号

2. 発明の名称

ポリエチレンフイラメントの製造方法

 補正をする者 事件との関係 特許出願人

名称 アクブ・エヌ・ヴェー

4. 代 포 人

生新〒100 東京都千代田区丸の内3丁目3番!号 ・ 新東京ビルチング553号 電話(216)5031~5番 氏名 (6181) 弁理士 矢 野 数 進

15、 補正命令の日付平成 2 年 9 月25 日(発送日)

6. 補正の対象

図 師

7. 補正の内容

明和の通り 但し図面の浄書(内容に変更なし)



図面の浄書(内容に変更なし)

第1四